

SVERIGE

PATENTSKRIFT

(13) C2 (11) 521 020

(19) SE

(51) Internationell klass 7
C08G 63/52**PATENT- OCH
REGISTRERINGSVERKET**

(45) Patent meddelat 2003-09-23
(41) Ansökan allmänt tillgänglig 2001-03-02
(22) Patentansökan inkom 1999-09-01
(24) Löpdag 1999-09-01
(62) Stamansökans nummer
(86) Internationell ingivningsdag
(86) Ingivningsdag för ansökan om europeisk patent
(83) Deposition av mikroorganism

(21) Patentansöknings-
nummer 9903067-8

Ansökan inkommen som:

svensk patentansökan
fullföljd internationell patentansökan
med nummeromvandlad europeisk patentansökan
med nummer(30) Prioritetsuppgifter
- -

- (73) PATENTHAVARE Perstorp AB, 284 80 Perstorp SE
(72) UPPFINNARE Mircea Manea, Lindesberg SE, Anders Clausson, Klippan SE
(74) OMBUD Perstorp Support AB
(54) BENÄMNING Akrylmodifierad omättad polyester och förfarande för
framställning därav
(56) ANFÖRDA PUBLIKATIONER: - - -
(57) SAMMANDRAG:

En akrylmodifierad omättad polyester uppbyggd i två eller flera steg visas. Polyestern innefattar en kärna härledd från en di-, tri- eller polyalkohol, minst en fumargrupp härledd från fumarsyra och/eller maleinsyraanhydrid och minst en akrylgrupp härledd från akryl-, metakryl- eller krotonsyra. Nämnade grupper är med esterbindningar bundna till nämnd kärna eventuellt i kombination med en eller flera andra acylgrupper. I en vidare aspekt hänför sig föreliggande uppfinning till ett förfarande för framställning av nämnd polyester och i ytterligare en aspekt till dess användning i vissa applikationer.

SAMMANDRAG

En akrylmodifierad omättad polyester uppbyggd i två eller flera steg visas. Polyestern innefattar en kärna härledd från en di-, tri- eller polyalkohol, minst en fumargrupp härledd från fumarsyra och/eller maleinsyraanhydrid och minst en akrylgrupp härledd från akryl-, metakryl- eller krotonsyra. Nämda grupper är med esterbindningar bundna till nämnd kärna eventuellt i kombination med en eller flera andra acylgrupper. I en vidare aspekt hänför sig föreliggande uppfinning till ett förfarande för framställning av nämnd polyester och i ytterligare en aspekt till dess användning i vissa applikationer.

Föreliggande uppfinning hänför sig till en omättad polyester innefattande en kärna samt bundna därtill fumar- och akrylgrupper, eventuellt i kombination med ytterligare en eller flera acylgrupper, varvid nämnd polyester har minst en fumar- och minst en akrylgrupp bundna till nämnd kärna. I en vidare aspekt hänför sig uppfinningen till ett förfarande för framställning av nämnd polyester och i ytterligare en aspekt till dess användning i till exempel vattenburna dispersioner och emulsioner.

Strålningshärdande kompositioner är välkända teknologier använda i till exempel tryckfärger, färger och lacker till möbler och förpackningar så väl som till adhesiver, men kan även innefattas i applikationsområden såsom dentalmaterial. Strålningshärdande kompositioner är miljömässigt lämpliga och tilltalande då de inte innehåller flyktiga lösningsmedel. De uppvisar vidare snabb härdning och genomhärdning då de exponeras för till exempel ultraviolett (UV) ljus eller elektronstrålar (EB). Kompositionerna innehåller oftast en eller flera oligomerer med omättad, vanligtvis som akrylat. Dessa oligomerer är vanligtvis högviskösa och späds, för att erhålla applicerbara viskositeter, med olika monomerer, vilka monomerer är estrar av mono-, di-, tri- eller polyfunktionella alkoholer och akryl- eller metakrylsyra.

Akrylatmonomerer och -oligomerer är i allmänhet högreaktiva och som sådana potentiellt vådliga varande hud- och ögonirriterande och möjligen sensibiliserande. Det kan även noteras att en del akrylatmonomerer eller -oligomerer, som till exempel neopentylglykoldiakrylat, misstänks vara cancerogena, vilket resulterat i begränsad eller förbjuden användning.

Det är välkänt att omättade polyestrar innehållande fumaromättad ger bättre mekaniska och kemiska egenskaper än omättade polyestrar innehållande maleinomättad. Det är vidare väl känt att användning av fumarsyra i en polyester komposition ger en antal problem såsom:

- förlängd förestringstid jämfört med motsvarande maleinsyraanhydridformulering,
- dubbel mängd reaktionsvatten att avlägsna,
- förestringar sker i det flytande/fasta gränsskiktet vid en reaktionstemperatur mycket under fumarsyrans smältpunkt, vilket ger svåra förestringsbetingelser,
- företrängsreaktioner katalyseras av den höga fria surheten i de tidiga reaktionsstadierna, vilket ger höga glykolförluster.

Det är även allmänt känt inom tekniken att använda maleinsyraanhydrid som omättad syrakomponent och att isomerisera den till transgrupp vid en temperatur av normalt 195-205°C. Emellertid finns vissa begränsningar såsom:

- markant begränsad möjlighet att använda termodynamiskt instabila monomerer och/eller monomerer känsliga för sekundära reaktioner, till exempel dihalofenylpropaner,

tetrahydroftalsyraanhydrid och derivat därav såsom endometylentetrahydroftalsyror och -anhydrider,

- möjliga bireaktioner, såsom addition av hydroxylgruppen till den omättade dubbelbindningen, reducerar hartsets omätnad och därmed de mekaniska och kemiska egenskaperna,
- termisk cis/transisomerisering överstiger inte 10% då linjära glykoler, såsom 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol och etylenglykoler används.

Katalysatorer för cis/transisomerisering, såsom ZnCl_2 , TiCl_4 , sekundära aminer och tertiära aminer tenderar, att gynna bireaktioner, såsom företring och epoxidering vilket senare stör härdningsförfarandet, samt att resultera i kraftig missfärgning av erhållen produkt.

Filmbildande kompositioner, till exempel täcksikt för trä, innefattar vanligtvis råvaror, till exempel polyakrylderivat såsom tripropylenglykoldiakrylat, pentaeryttritolttriakrylat, dipentaeryttritolpenta- och -hexaakrylat samt triisocyanurattriakrylat, vilka alla uppvisar nackdelen att vara allergena, att framkalla asteni samt att lukta kraftigt och obehagligt.

Användning av omättade polyestrar innefattar, i applikationer såsom gjutgods, formgods, tixotropa beläggningar, UV-härdande spackel och liknande, vanligtvis en viss mängd vinylmonomerer, såsom styren, 4-tert.butylstyren och metylmetakrylat. Föreliggande uppfinning reducerar upp till fullständig ersättning mängden fri vinylmonomer, inbegripet akrylatmonomerer, i polyesternas leveransform. Det visas på nya härdande hartstyper med låg halt eller fria från vinylmonomerer. Den akrylmodifierade omättade polyestern enligt föreliggande uppfinning fungerar samtidigt som omättad polyester och monomer spädare.

Den akrylmodifierade fumarestern enligt föreliggande uppfinning reducerar eller eliminerar helt oväntat ovan visade problem. Föreliggande uppfinning visar på en ny omättad polyester med formgiven omättadsgrad härledd från malein- eller fumarsyra och med en akrylmodifiering härledd från akryl-, metakryl- och/eller krotonsyra. Förhållandet akrylgrupper till fumar/maleingrupper är mellan 1:1 och 6:1. En oligoester innefattande omättade transdubbelbindningar, härledda från fumarsyra eller företrädesvis maleinsyraanhydrid, varvid cisdubbelbindningen isomeriserats, erhålls vid företring vari nämnd syra eller nämnda syror, eventuellt i kombination med ytterligare en eller flera dikarboxylsyror, anhydrider och/eller estrar, reagerats på en kärna bestående av en linjär eller grenad di-, tri- eller polyalkohol vid ett molförhållande resulterande i ett oligopolyesterharts med ett förhållande hydroxylgrupper till estergrupper av mellan 1:1 och 6:1. Den således erhållna hydroxylfunktionella omättade polyestern akryleras därefter med akryl-, metakryl- och/eller krotonsyra vid ett molförhållande akrylgrupper till transdubbelbindningar av mellan 1:1 och 6:1.

Föredragna utföringsformer av föreliggande uppfinning innefattar akrylmodifierade fumarestrar vari di-, tri- eller polyalkoholen är ur gruppen 1,2-etandiol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, 1,3-butandiol, 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, 2,2'-oxidietanol, 1,4-cyklohexandimetanol, 2,2,4-trimetyl-1,3-pentandiol, glycerol, 2,2-propyliden-bis-*p*-fenylenoxidietanol eller -dipropanol, 2-alkylsubstituerade 1,3-propandioler såsom 2-metyl-1,3-propandiol, 2,2-dialkylsubstituerade 1,3-propandioler såsom neopentylglykol och 2-butyl-2-etyl-1,3-propandiol, glycerol, trimetylolpropan, trimetyloletan, di-trimetylolpropan, di-trimetyloletan, pentaerytritol, di-pentaerytritol, polyetoxylerad och/eller polypropoxylerad neopentylglykol, trimetylolpropan, trimetyloletan och pentaerytritol med till exempel 2-50, såsom 2-20, alkoxigrupper, dietoxylerad och dipropoxylerad bisfenol A.

Ytterligare föredragna utföringsformer av föreliggande uppfinning innefattar varianter av akrylmodifierade fumarestrar vari nämnd fumarsyra och/eller maleinsyraanhydrid förestrats i kombination med en eller flera dikarboxylsyror, anhydrider och/eller estrar ur gruppen ftalsyraanhydrid, isoftalsyra, tetrahydroftalsyra, 3,6-endometylentetrahydroftalsyraanhydrid, hexakloroendometylentetrahydroftalsyraanhydrid (HET-anhydrid), dimetyltereftalat, dimetyladipat, dimetylsuccinat och/eller dimetylgutarat.

I en vidare aspekt hänför sig föreliggande uppfinning till ett förfarande i två eller flera steg för framställning av en akrylmodifierad omättad polyester erhållen från en di-, tri- eller polyalkohol och till alkoholen med esterbindningar bundna fumar- och akrylgrupper, eventuellt i kombination med ytterligare acylgrupper. Förfarandet innefattar stegen

- i) addition av maleinsyraanhydrid, eventuellt i kombination med ytterligare en eller flera dikarboxylsyror, anhydrider eller estrar, till en linjär eller grenad di-, tri- eller polyalkohol vid en reaktionstemperatur av 150-250°C, företrädesvis 160-195°C, under vilken addition minst 80% av maleincisdubbelbindningarna isomeriseras till fumartransdubbelbindningar, varvid nämnt steg utförs vid ett molförhållande syra till alkohol resulterande i en oligoester med ett förhållande hydroxylgrupper till esterbindningar av mellan 1:1 och 6:1 samt varvid nämnt steg eventuellt utförs i närvaro av minst en katalysator som katalyserar nämnd addition och/eller nämnd isomerisering, och
- ii) förestring av nämnd oligoesters hydroxylgrupper med akrylsyra, metakrylsyra och/eller krotonsyra vid ett molförhållande akrylomättnad till fumardubbelbindningar av mellan 1:1 och 6:1, företrädesvis mellan 1,5:1 och 2:1.

Det första steget innefattar syntes av en oligoester innehållande omättade transdubbelbindningar härledda från maleinsyraanhydrid varvid cisdubbelbindningar isomeriserats. Maleinsyraanhydrid, samt eventuellt ytterligare en eller flera karboxylsyror, anhydrider eller estrar, förestrats med en grenad eller linjär di-, tri- eller polyalkohol, eventuellt

i närvaro av minst en svavel-, kväve- och/eller fosforinnehållande katalysator såsom elementärt svavel, 2,4-morfolinylmerkaptobenstiasol, 4,4'-dimorfolinyldisvavel, 2-merkaptobenstiasol, 3,3'-disulfonyldisvavel, piperidin, pyridin, difenylguanidin, urotropin, piperasin, trifenylfosfit, fosforsyra, dinonylfenylfosfit. Linjära alkoholer kräver normalt närvaro av nämnd katalysator under förestringen. Förestringen utförs vid ett molförhållande resulterande i en oligoester med ett förhållande hydroxylgrupper till transdubbelbindningar av mellan 1:1 och 6:1.

Det andra steget innefattar akrylering av den hydroxylfunktionella oligoestern erhållen i steg 1 varvid akrylsyra, metakrylsyra och/eller krotonsyra används vid ett molförhållande akrylgrupper till transdubbelbindningar av mellan 1:1 och 6:1. Akrylmodifieringen utförs företrädesvis i närvaro av ett azeotropiskt lösningsmedel såsom toluen och vid en temperatur av lämpligen 90-130°C såsom 105-115°C.

Produkterna som erhålls enligt föreliggande uppfinning är aktiva i till exempel radikalpolymerisation initierad av UV-initiatorer eller genom redoxinitiering varvid en accelerator, såsom koboltoktoat, dimetylanilin och peroxider valda bland till exempel metyletylperoxid, cyklohexanonperoxid och/eller bensoylperoxid ingår.

Omättade monomerer såsom styren och/eller *p*-tert.butylstyren används i mängder reducerade med så mycket som 30% eller mer i förhållande till den nominella mängd som krävs då omättade polyestrar används i formuleringar avsedda för applikationer såsom gjutgods, formgods, tixotropa beläggningar och impregnering. Volymkoncentrationen är också reducerad, då polyestern enligt föreliggande uppfinning används, som ett resultat av förnätningsprocessen mellan den inbyggda omättnaden i polyesterkedjan och de terminala omättade grupperna erhållna genom akrylmodifiering.

Akrylfunktionaliserade fumarestrar erhållna genom föreliggande uppfinning kan framgångsrikt användas i applikationer såsom vattenburen polymerisation för att erhålla vattenburna dispersioner och emulsioner till exempel i kombination med vinylmonomerer såsom styren, α -metylstyren, 4-tert.butylstyren, metylmetakrylat, etylakrylat, akrylsyra, glycidylmetakrylat, 2-hydroxietylakrylat, *n*-butylakrylat, isobutylakrylat och/eller vinylacetat. Ytterligare applikationsområden innefattar till exempel strålningshärdande system, tixotropa beläggningar och fiberförstärkta formgods- och gjutgodskompositioner.

Det förstås att den som är förfaren i tekniken utan ytterligare förklaring, genom att använda beskrivningen ovan, fullt ut kan tillgodogöra sig föreliggande uppfinning. Följande föredragna specifika utföringsformer, skall därför betraktas som enbart illustrativa och inte på något sätt

som begränsande för resterande beskrivning. Efterföljande exempel 1-10 hänför sig till framställning och utvärdering av utföringsformer av polyetern enligt föreliggande uppfinning.

Exempel 1

1173,6 g 2-metyl-1,3-propandiol satsades i en laboratorieautoklav utrustad med uppvärmningssystem, omrörare, Dean-Stark separator, kylare och kvävgasinledning. Propandiolen värmdes till 100°C och 626,4 g maleinsyraanhydrid tillsattes under omrörning. En exoterm topp observerades och temperaturen begränsades till 165°C samt kvarhölls i en timme. Temperaturen höjdes nu till 205°C, gradient 10°C/tim. Reaktionsblandningen kvarhölls vid 205°C i 1 timme. Ett toluenåterflöde insattes efter nämnd timme och syratalet bestämdes med intervaller om en timme tills fri surhet var mindre än 1 mg KOH/g. Toluen avlägsnades under vakuum och en omättad oligoester med en hydroxylfunktionalitet och en halt fumargrupper av minst 75% erhöles.

Erhållna egenskaper

Torrhalt, %:	> 99,1
Viskositet vid 25°C, MPas:	450
Syratal, mg KOH/g:	< 1
Hydroxyltal, mg KOH/g:	430

Exempel 2

318,0 g trimetylolpropan och 90,0 g toluen satsades i en laboratorieautoklav utrustad som i exempel 1. temperaturen höjdes till 80°C och 464,7 g maleinsyraanhydrid tillsattes. temperaturen höjdes ytterligare till 100°C och 350,0 g ftalsyraanhydrid tillsattes. reaktionsblandningens temperatur höjdes till 120°C och efterföljande exoterma topp begränsades till 160°C. Syratalet kontrollerades och befanns vara 340-360 mg KOH/g. 667,0 g 2-metyl-1,3-propandiol tillsattes under omrörning och temperaturen höjdes till 165-170°C och kvarhölls under en timme. Temperaturen höjdes under 4 timmar, efter nämnd timme vid 165-170°C, till 205°C. Toluenåterflöde insattes och syratalet bestämdes med intervaller om en timme tills fri surhet var mindre än 1 mg KOH/g. Toluen avlägsnades slutligen under vakuum och en omättad oligoester med nedan egenskaper erhöles.

Erhållna egenskaper

Torrhalt, %:	> 99,1
Viskositet vid 25°C, MPas:	100
Syratal, mg KOH/g:	< 10
Hydroxyltal, mg KOH/g:	220

Exempel 3

737,5 g 2-metyl-1,3-propandiol och 90 g toluen satsades i en laboratorieautoklav utrustad som i exempel 1. 224,4 g maleinsyraanhydrid och 628,5 g ftalsyraanhydrid tillsattes i nämnd ordning under omrörning och uppvärmning. reaktionsblandningen värmdes till 135°C och en exoterm reaktion höjden temperaturen till 160-165°C. Temperaturen höjdes under 4 timmar till 205°C och kvarhölls vid nämnd temperatur i en timme. Toluenafterflöde insattes tills ett av mindre än 10 mg KOH/g erhöles. Toluen avlägsnades slutligen under vakuum och en omättad oligoester med en hydroxylfunktionalitet och en halt fumargrupper av minst 75% erhöles.

Erhållna egenskaper

Torrhalt, %:	> 99,1
Viskositet vid 25°C, MPas:	90
Syratal, mg KOH/g:	< 10
Hydroxyltal, mg KOH/g:	140

Exempel 4

291,3 g trimetylolpropan, 638,1 g maleinsyraanhydrid och 90 g toluen satsades i en laboratorieautoklav utrustad som i exempel 1. Reaktionsblandningen värmdes till 135°C och en exoterm reaktion höjden temperaturen till 160-165°C. Temperaturen begränsades till 160-165°C genom vattenkylning av autoklaven. 770,6 g 1,6-hexandiol och 0,3 g fosforsyra tillsattes under omrörning. Temperaturen höjdes under 4 timmar till 205°C och kvarhölls vid nämnd temperatur i 1 timme. Toluenafterflöde insattes nu tills ett av mindre än 10 mg KOH/g erhöles. Toluen avlägsnades slutligen under vakuum och en omättad oligoester med en hydroxylfunktionalitet och en halt fumargrupper av minst 75% erhöles.

Erhållna egenskaper

Torrhalt, %:	> 99,1
--------------	--------

Viskositet vid 25°C, MPas: 40
Syratal, mg KOH/g: < 10
Hydroxyltal, mg KOH/g: 230

Exempel 5

1201,7 g 1,6-hexandiol, 498,3 g maleinsyraanhydrid och 90 g toluen satsades i en laboratorieautoklav utrustad som i exempel 1. Reaktionsblandningen värmdes till 135°C och en exoterm reaktion höjden temperaturen till 160-165°C. Temperaturen begränsades till 160-165°C genom toluenäterflöde och om nödvändigt vattenkylning av autoklaven. 0,05 g 2,4-morfolinylmerkaptobenstiasol tillsattes nu under omrörning. Temperaturen höjdes under 4 timmar till 205°C och kvarhölls vid nämnd temperatur i 1 timme. Toluenäterflöde insattes tills ett av mindre än 10 mg KOH/g erhöles. Toluen avlägsnades slutligen under vakuum och en omättad oligoester med en hydroxylfunktionalitet och en halt fumargrupper av minst 75% erhöles.

Erhållna egenskaper

Torrhalt, %: > 99,1
Viskositet vid 25°C, MPas: 5
Syratal, mg KOH/g: < 10
Hydroxyltal, mg KOH/g: 430

Exempel 6

1013,1 g ricinolja, 294,0 g maleinsyraanhydrid och 302,2 g trimetylolpropan satsades i en laboratorieautoklav utrustad som i exempel 1. Reaktionsblandningen värmdes till 135°C och en exoterm reaktion höjden temperaturen till 160-165°C. Temperaturen begränsades till 160-165°C genom vattenkylning av autoklaven. 312,9 g neopentylglykol tillsattes nu under omrörning. Temperaturen höjdes under 4 timmar till 205°C och kvarhölls vid denna temperatur i en timme. Toluenäterflöde insattes tills ett av mindre än 10 mg KOH/g erhöles. Toluen avlägsnades slutligen under vakuum och en omättad oligoester med en hydroxylfunktionalitet och en halt fumargrupper av minst 75% erhöles.

Erhållna egenskaper

Torrhalt, %:	> 99,1
Viskositet vid 25°C, MPas:	1 000
Syratal, mg KOH/g:	< 10
Hydroxyltal, mg KOH/g:	102

Exempel 7

Omättade oligoestrar erhållna i exempel 1-6 akrylerades med följande förfarande:

- Akrylsyra och polyester enligt exempel 1-6 satsades i ett förhållande akrylsyra till hydroxylgrupper i nämnd polyester av 1.7 till 1.
- Akrylering utfördes i närvaro av toluen i ett viktförhållande toluen till nämnd polyester av 2 till 1.
- Inhiberingssystemet bestod av 0,15 vikts-% 4-metoxifenol och 0,02 vikts-% nitrobensen räknat på nämnd polyester.
- Metansulfonsyra i en mängd av 1,1 vikts-%, räknat på nämnd polyester, användes som katalysator.

Akrylsyra, polyester, toluen, inhibitorer och katalysator satsades i en laboratorieautoklav utrustad som i exempel 1. temperaturen höjdes till 100-110°C under kraftig omrörning och kontinuerlig tillförsel av luft (15 m³/min). Återflöde kvarhölls i 10 timmar varefter reaktionsblandningen kylades till 20-25°C och neutraliserades till pH ≈ 6,5 med en lösning av 5-10 vikts-% natriumhydroxid i vatten. Vattenfasen separerades efter neutralisering ifrån och produktfasen tvättades med vatten tills ett pH av ≈ 7 erhöles. Vatten separerades nu ifrån och avlägsnades helt med partiell destillation av toluen. Erhållen produktlösning filtrades den akrylerade omättade polyestern torkades genom avdunstning av toluen i vakuum.

Karakterisering av erhållen akrylerad fumarestrar

Oligoester enligt exempel:	1	2	3	4	5	6
Förhållande akrylsyra / maleinsyraanhydrid:	1/2	1,62/1	1,44/1	1/12	1/2	1/1
Viskositet vid 23°C, MPas	450	37 000	19 500	3 700	120	6 800

Exempel 8

UV-härdande beläggningar framställdes från de akrylmodifierade fumarpolyestrarna erhållen i exempel 7 och baserad på oligoestrar framställda i exempel 1-6.

Formuleringar

Akrylmodifierad fumarpolyester enl. ex. 1-6, g:	95,5
Vätmedel, g:	0,4
Utflytningsmedel, g:	0,1
Fotoinitiator (bensofenon), g:	4,0

Respektive akrylmodifierad fumarpolyester värmdes till 50°C och vätmedel samt utflytningsmedel tillsattes under 30 minuter. Fotoinitiatorn tillsattes därpå och löstes. Omrörning av nämnda komponenter fortsatte i 1 timme under observation att temperaturen inte översteg 50°C.

Exempel 9

Beläggningar erhållna i exempel 8 applicerades, med en filmtjocklek av 100 µm våt film, på glasplattor och UV-härdades vid fyra olika strålningsenergi, 200, 400, 800 och 1600 mJ/cm², varvid en 80W/cm UV-lampa med en strålningsenergi av 240 ± 15 mJ/cm² vid en bandhastighet av 20 m/min användes. Resultatet, mätt med en Königpendel, av nämnd härdning redovisas i diagram 1, vari exempel 1, 2, 3, 4, 5 och 6 hänför sig till respektive oligoester akrylerad i exempel 8.

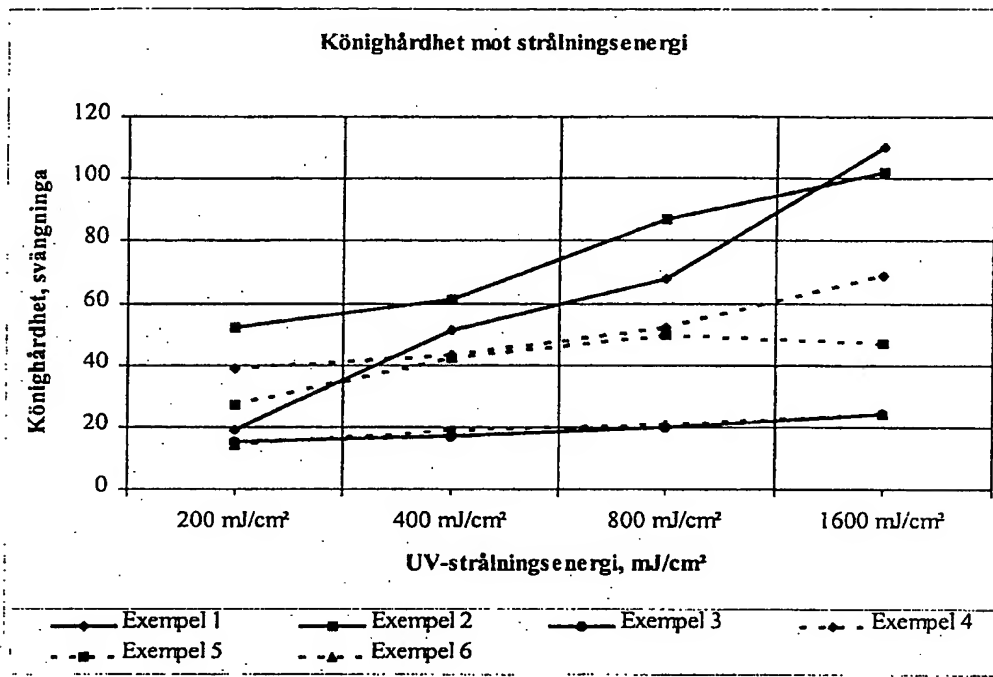
Exempel 10

Vatten- och etanolbeständighet vid 24 och 6 timmars exponering samt MEK double rubs (enligt ASTM D4752-87) bestämdes för filmer erhållna vid 200mJ/cm² i exempel 9. Exempel 1, 2, 3, 4, 5 och 6 hänför sig till respektive oligoester akrylerad i exempel 7.

Resultat

Exempel	1	2	3	4	5	6
Vatten, 24 timmar	Ingen förändring	Ingen förändring	Ingen förändring	Ingen förändring	Ingen förändring	Ingen förändring
Etanol, 6 timmar:	Ingen förändring	Ingen förändring	Ingen förändring	Ingen förändring	Ingen förändring	Ingen förändring
MEK Double rubs:	> 200	> 200	> 200	> 200	> 200	100-150

Diagram 1

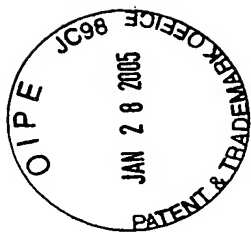


PATENTKRAV

1. Akrylmodifierad omättad polyester **k ä n n e t e c k n a d** a v, att minst en fumargrupp och minst en akrylgrupp genom esterbindning är bunden till minst en di-, tri- eller polyalkohol, varvid nämnd fumargrupp härleds från fumarsyra och/eller maleinsyranahydrid och nämnd akrylgrupp härleds från akrylsyra, metakrylsyra och/eller krotonsyra.
2. Akrylmodifierad omättad polyester enligt krav 1 **k ä n n e t e c k n a d** a v, att nämnd minst en di-, tri- eller polyalkohol är 1,2-etandiol, 1,2-propandiol, 1,3-propandiol, 1,3-butandiol, 1,4-butandiol, 1,6-hexandiol, 2,2'-oxidietanol, 1,4-cyklohexandimetanol, 2,2,4-trimetyl-1,3-pentandiol, glycerol, 2,2-propyliden-bis-*p*-fenylenoxidietanol, 2,2-propyliden-bis-*p*-fenylenoxidipropanol,
3. Akrylmodifierad omättad polyester enligt krav 1 **k ä n n e t e c k n a d** a v, att nämnd minst en di-, tri- eller polyalkohol är minst en 2-alkylsubstituerad 1,3-propandiol eller minst en 2,2-dialkylsubstituerad 1,3-propandiol.
4. Akrylmodifierad omättad polyester enligt krav 1 **k ä n n e t e c k n a d** a v, att nämnd minst en di-, tri- eller polyalkohol är 2-metyl-1,3-propandiol, 2-butyl-2-etyl-1,3-propandiol, neopentylglykol, glycerol, trimetylolpropan, trimetyloletan, di-trimetylolpropan, di-trimetyloletan, pentaerytritol eller di-pentaerytritol.
5. Akrylmodifierad omättad polyester enligt krav 1 **k ä n n e t e c k n a d** a v, att nämnd minst en di-, tri- eller polyalkohol är minst en etoxylerad och/eller propoxylerad neopentylglykol, trimetylolpropan, trimetyloletan eller pentaerytritol.
6. Akrylmodifierad omättad polyester enligt krav 5 **k ä n n e t e c k n a d** a v, att nämnd minst en etoxylerad och/eller propoxylerad di-, tri- eller polyalkohol innefattar 2-50, företrädesvis 2-20, alkoxigrupper.
7. Akrylmodifierad omättad polyester enligt krav 1 **k ä n n e t e c k n a d** a v, att nämnd minst en di-, tri- eller polyalkohol är dietoxylerad eller dipropoxylerad bisfenol A.
8. Akrylmodifierad omättad polyester enligt något av kraven 1-7 **k ä n n e t e c k n a d** a v, att nämnd fumargrupp härleds från maleinsyranahydrid och att maleincisdubbelbindningar till minst 80% isomeriserats till fumartransdubbelbindningar.

9. Akrylmodifierad omättad polyester enligt något av kraven 1-8 **k ä n n e t e c k n a d a v**, att nämnd polyester utöver nämnd fumargrupp och nämnd akrylgrupp innefattar minst en annan acylgrupp.
10. Akrylmodifierad omättad polyester enligt krav 9 **k ä n n e t e c k n a d a v**, att acylgruppen härleds från minst en dikarboxylsyra eller minst en anhydrid eller ester därav.
11. Akrylmodifierad omättad polyester enligt krav 9 eller 10 **k ä n n e t e c k n a d a v**, att acylgruppen är härledd från ftalsyraanhydrid, isoftalsyra, tetrahydroftalsyraanhydrid, 3,6-endometylentetrahydroftalsyraanhydrid, hexaklorendometylentetrahydroftalsyraanhydrid, dimetyltereftalat, dimetyladipat, dimetylsuccinat och/eller dimetylglutarat.
12. Förfarande i två eller flera steg för framställning av en akrylmodifierad omättad polyester enligt något av kraven 1-11 **k ä n n e t e c k n a t a v**, att förfarandet innefattar stegen
 - i) addition av maleinsyraanhydrid till en linjär eller grenad di-, tri- eller polyalkohol vid en reaktionstemperatur av 150-250°C, företrädesvis 160-195°C, varvid nämnd addition utförs vid ett molförhållande nämnd anhydrid till nämnd alkohol resulterande i ett esterharts med ett förhållande hydroxylgrupper till esterbindningar av mellan 1:1 och 6:1, samt
 - ii) förstring av polyesterhartsets hydroxylgrupper med akryl-, metakryl- och/eller krotonsyra vid ett molförhållande akrylomättnad till fumaraddubbelbindningar av mellan 1:1 och 6:1, företrädesvis mellan 1,5:1 och 2:1.
13. Förfarande enligt krav 12 **k ä n n e t e c k n a t a v**, att steg (i) utförs i närvaro av minst en katalysator vilken katalyserar nämnd addition och/eller katalyserar isomerisering av maleincisaddubbelbindningar till fumartransdubbelbindningar.
14. Förfarande enligt krav 13 **k ä n n e t e c k n a t a v**, att nämnd minst en katalysator är minst en svavel-, kväve- och/eller fosforinnehållande katalysator.
15. Förfarande enligt krav 13 eller 14 **k ä n n e t e c k n a t a v**, att nämnd minst en katalysator är elementärt svavel, 2,4-morfolinylmerkaptobenstiasol, 4,4'-dimorfolinyldisvavel, 2-merkaptobenstiasol, 3,3'-disulfonyldisvavel, piperidin, pyridin, difenylguanidin, urotropin, piperasin, trifenylfosfit, fosforsyra och/eller dinonylfenylfosfit.
16. Förfarande enligt något av kraven 12-15 **k ä n n e t e c k n a t a v**, att maleincisaddubbelbindningar i steg (i) till minst 80% isomeriseras till fumartransdubbelbindningar.

17. Användning av en akrylmodifierad omättad polyester enligt något av kraven 1-11 i vattenburen polymerisation.
18. Användning av en akrylmodifierad omättad polyester enligt något av kraven 1-11 i vattenburna dispersioner och emulsioner.
19. Användning av en akrylmodifierad omättad polyester enligt något av kraven 1-11 i strålningshärdande system.



THIS PAGE IS BLANK